



TITLE:

Investigation on Electronic Properties and  
Photocurrent Generation of Self-Assembled  
Peptides on Gold( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Uji, Hirotaka

---

CITATION:

Uji, Hirotaka. Investigation on Electronic Properties and Photocurrent Generation of Self-Assembled Peptides on Gold. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19898>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	宇治 広隆
論文題目	Investigation on Electronic Properties and Photocurrent Generation of Self-Assembled Peptides on Gold (金表面上に自己集合したペプチドの電子特性と光電変換に関する研究)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ヘリックスペプチドあるいは環状 <math>\beta</math> ペプチドを構成要素に用い、これらの単分子膜を含む分子集合体を金表面上に調製し、ペプチド分子あるいは官能基を組み込んだペプチド分子システムの電子移動現象を解析し、ペプチド分子システムの電子的特性に関する研究結果をまとめたものであって、序章と 5 章および結論からなっている。</p> <p>序章では、歴史的な背景と目的、および本研究の概要について述べている。</p> <p>第一章では、STM (Scanning Tunneling Microscopy) break junction 法を用いて、ヘリックスペプチド単一分子の電子的特性におけるダイポールモーメントの影響について解析している。ヘリックス構造を安定に形成し、自己組織化特性に優れた、アラニン(Ala)とアミノイソ酪酸(Aib)の交互配列を持つ 8 量体ヘリックスペプチドを用い、ヘリックスペプチドの両末端に金と結合するジスルフィド基を導入した分子を合成し、片末端のジスルフィド基を保護した状態で金基板上に自己組織化単分子膜(SAM)を調製した。その後、保護基を除去し、STM チップと反応させることで、金表面上でのヘリックスペプチドのダイポールモーメントの向きを明確に規定した SAM を調製している。STM break junction 法によりヘリックスペプチド単一分子の導電性を評価したところ、良好な電子移動能を有することを示している。また、ダイポールモーメントの方向と電子移動の方向が一致した場合に求めた単一分子コンダクタンスは、逆の配置での測定値よりも大きくなり、電流値としては約 20%大きくなることを示した。ペプチド分子を固定化した二つの電極との界面について、対称的なセッティングとなる本法により、ヘリックスペプチドのダイポールモーメントが単一分子コンダクタンスに及ぼす効果を定量的に評価することに成功している。測定結果は、第一原理計算を用いた定性的な解析とも一致することを示しており、電子移動の際に利用できるペプチドの分子軌道のエネルギー準位がダイポールモーメントにより変化することを明らかにしている。</p> <p>第二章では、ペプチドナノチューブの電気的特性を、導電性 AFM を用いて解析している。環状 <math>\beta</math> ペプチドにテトラチアフルバレン(TTF)を導入し、蒸気拡散法などによりペプチドナノチューブを調製した。透過型電子顕微鏡(TEM)の電子線回折により、環状 <math>\beta</math> ペプチドが、分子間水素結合を介して規則正しく配列したナノチューブ結晶を得たことを示している。金基板上に置いたペプチドナノチューブの電気的特性を、導電性 AFM を用いて解析し、金属と p 型半導体の界面における整流特性と同様の電流－電圧特性を明らかにしている。密度汎関数法(DFT)を用いた計算結果から得られた TTF 部位の最高被占軌道(HOMO)の準位は、過去の p 型半導体特性を示した研究結果と良い一致を示した。一方で電荷量－電圧特性を調べ、ペプチドナノチューブは絶縁体として振る舞うことを示している。このことから、ペプチドナノチューブの形成に即して、TTF 部位が規則正しく配列することにより、p 型半導体特性が得られたと結論している。</p> <p>第三章では、ポルフィリンを有するヘリックスペプチドを合成して、光電変換における電流の向き、および発色基の表面密度の影響について解析している。安定な <math>\alpha</math> ヘリックス構造を取ることが知られている Ala と Aib の交互配列 16 量体を用い、発色基</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	宇治 広隆
<p>としてポルフィリンを C 末端に、ジスルフィド基を N 末端に導入した分子を合成し、金基板上に SAM を調製している。調製した SAM のポルフィリンを光励起したところ、アノード電流を観察し、また、吸収スペクトルに対応したアクションスペクトルを得ている。飽和炭化水素鎖の末端にポルフィリンを導入した過去の研究では、カソード電流が発生しており、アノード電流の発生は、ヘリックスペプチド分子の高い電子伝達能を示唆している。また、発生した光電流が数マイクロアンペア程度であるのに対して、暗電流は数十ナノアンペアに抑えられており、ヘリックスペプチドの稠密な SAM 形成能による良好な暗電流の抑制に成功している。一方で、光電流－電圧特性を Marcus 理論を用いて解析することにより、ポルフィリンの表面密度が高い SAM ではポルフィリン同士の J 会合体形成により酸化還元準位がシフトし、アノード電流がより支配的になることを示している。また、ポルフィリン間での光エネルギー移動による失活過程の抑制により、効率的な光電流発生が起こっていることも示唆している。</p> <p>第四章では、光電流の方向制御について検討している。第三章で用いたポルフィリンを末端に有するペプチド分子に加えて、新たに機能性部位として電子受容性の高いフラレンを C 末端に有するペプチド分子を合成し、金基板上で自己組織化させ、ポルフィリンを有するペプチドとフラレンを有するペプチドの混合膜を調製している。アルゴン雰囲気下においては、ポルフィリンのみの単分子膜およびポルフィリンとフラレンの混合膜のどちらにおいてもアノード電流が発生した。従って、フラレンから溶液中の電子受容体であるメチルビオロゲンへの電子移動が効率的に起こっていなかった。一方で、溶液中で強い電子受容体として働く酸素雰囲気下においては、ポルフィリンのみの単分子膜ではアノード電流が依然として発生したのに対して、ポルフィリンとフラレンの混合膜においてはポルフィリンの励起光に応答してカソード電流が発生し、光電流の方向のスイッチングに成功している。DFT 計算により解析を行い、ポルフィリンあるいはフラレンと、最近接するペプチド結合との電子カップリングの程度が、光電流発生における電子移動速度に影響を与えていることを示している。このように、電子受容体の選択だけでなく、発色基と隣接するペプチド部位の電子カップリングの違いが、光電流の方向決定に影響し、これらの因子を適切に制御することで、光電流の方向のスイッチングが可能であることを明らかにしている。</p> <p>第五章では、光電変換における金基板への光励起エネルギー移動による消光効果の抑制について検討している。Ala と Aib の交互配列からなるヘリックスペプチドの C 末端に剛直な骨格を有するオリゴフェニレンエチニレン (OPE) を発色基として導入し、N 末端に導入したジスルフィド基を介して金基板上に SAM を調製している。OPE 部位には、電子供与基 (D) と電子受容基 (A) を導入することで、D-<math>\pi</math>-A 型の OPE を設計している。金基板へのエネルギー移動の機構には 2 つあり、Förster 型のエネルギー移動を抑制するには、発色基を垂直配向させることにより、ダイポールダイポール相互作用を小さくすることで、Dexter 型のエネルギー移動を抑制するには、同様に、発色基を垂直配向させることで、OPE の D 部位に局在化する HOMO 軌道を金基板から離すことで、いずれも抑制できることを提案している。得られた SAM の OPE を光励起したところ、アノード電流が発生した。このことは、OPE 部位は金基板に接触しているにも関わらず、光応答性部位として機能していることを示している。</p> <p>結論では、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ヘリックスペプチドあるいは環状 $\beta$ ペプチドを構成要素に用いて、これらの単分子膜を含む分子集合体を金表面上に調製し、ペプチド分子あるいは官能基を組み込んだペプチド分子システムの電子移動現象を解析し、ペプチド分子システムの電子的特性に関する研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 金表面上に自己集合したペプチド分子の電子輸送能を、走査型プローブ顕微鏡を用いて解析し、ヘリックスペプチドの単一分子コンダクタンスに、分子の方向依存性があることを示した。第一原理計算を行い、単一分子コンダクタンスの方向依存性が、ヘリックスペプチドのダイポールに起因することを明らかにした。
2. テトラチアフルバレン (TTF) を導入した環状 $\beta$ ペプチドを合成し、TTF の配向が揃ったペプチドナノチューブを調製し、導電性 AFM 測定を行って、ペプチドナノチューブの電流 - 電圧特性を解析した。その結果、規則正しく配列した TTF に基づいて、ペプチドナノチューブが p 型半導体として働くことを明らかにした。
3. ヘリックスペプチドの C 末端にポルフィリンを導入し、この自己組織化単分子膜を調製して、光電変換特性を解析し、ヘリックスペプチドの高い電子伝達能を明らかにした。また、ポルフィリンの会合状態が光電変換特性に及ぼす影響を明らかにし、Marcus 理論を用いて分析できることを明らかにした。また、フラーレンを導入したペプチドを混合することで、光電流の方向をスイッチングできることを示した。
4. ヘリックスペプチドに発色基としてオリゴフェニレンエチニレン (OPE) を導入し、電子ドナーとアクセプターを両末端に結合した OPE が、金電極表面上に垂直配向すると、光電変換システムとして機能することを示した。この原因として、Dexter 型の光励起エネルギー移動反応による消光過程が抑制されるためであることを、明らかにした。

以上要するに、本論文は、適切な分子設計に基づくペプチド分子で構成された分子システムが、新規分子デバイスの開発に繋がる可能性を示す重要な成果であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 4 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。